

Rapidly disintegrating laundry or detergent mouldings, especially easily handled and dosed tablets - contain granular disintegrating agent with high water adsorption, useful as laundry, dishwashing, stain-removing and water-softening tablet

Patent Number : DE19710254

International patents classification : C11D-017/00 C11D-003/22 C11D-003/37 C11D-011/00

• Abstract :

DE19710254 A In laundry or detergent mouldings containing disintegrating agent(s) (I) with high water adsorption capacity to increase the porosity or capillarity of the mouldings, especially tablets, (I) is present in a (co)granulate containing at least 20 wt.% (I) and the particle size distribution is such that the dust fraction is not more than 1 wt.% and the total < 0.2 mm is < 10 wt.%. Also claimed are (i) a method of making the mouldings by mixing the granules and other ingredients in dry form and then moulding, especially pressing to tablets; and (ii) the use of (I) in such mouldings.

USE - The mouldings are used in domestic washing machines, especially in a process in which they are introduced via a dispenser (all claimed). In general, they are useful as laundry agent, dish-washing, stain-removing salt and water-softening tablets in the home, especially in machines.

ADVANTAGE - Tablets are easier to handle and dose than powders and need less packaging volume. On the other hand, they do not disintegrate and dissolve so quickly and there is a risk of residues after washing, especially on textiles. In the finely-divided form normally used in pharmaceuticals, (I) give some improvement but often not enough, especially in tablets containing sticky organic substances, e.g. anionic and/or nonionic surfactants. In contrast, (co)granules are very effective. (Dwg.0/0)

• Publication data :

Patent Family : DE19710254 A1 19980917 DW1998-43 C11D-017/00 7p * AP: 1997DE-1010254 19970313 WO9840463 A1 19980917 DW1998-43 C11D-017/00 Ger AP: 1998WO-EP01203 19980304 DSNW: CN CZ HU JP PL RU SK US DSRW: AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE

DE29723652 U1 19981119 DW1999-01 C11D-017/00 AP: 1997DE-1010254 19970313; 1997DE-2023652 19970313 DE29723653 U1 19981119 DW1999-01 C11D-017/00 AP: 1997DE-1010254 19970313; 1997DE-2023653 19970313 DE29723655 U1 19981119 DW1999-01 C11D-017/00 AP: 1997DE-1010254 19970313; 1997DE-2023655 19970313 DE29723656 U1 19981119 DW1999-01 C11D-017/00 AP: 1997DE-1010254 19970313; 1997DE-2023656 19970313 EP-966518 A1 19991229 DW2000-05 C11D-017/00 Ger FD: Based on WO9840463 AP: 1998EP-0912437 19980304; 1998WO-EP01203 19980304 DSR: AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE

CN1250474 A 20000412 DW2000-35 C11D-017/00 AP: 1998CN-0803229 19980304 SK9901226 A3 20000516 DW2000-36 C11D-017/00 AP: 1998WO-EP01203 19980304; 1999SK-0001226 19980304 CZ9903238 A3 20001213 DW2001-03 C11D-017/00 FD: Based on WO9840463 AP: 1998WO-EP01203 19980304; 1999CZ-0003238 19980304 HU200004864 A2 20010828 DW2001-57 C11D-017/00 FD: Based on WO9840463 AP: 1998WO-EP01203 19980304; 2000HU-0004864 19980304 JP2001514690 W 20010911 DW2001-67 C11D-017/00 22p FD: Based on WO9840463 AP: 1998JP-0539164 19980304; 1998WO-EP01203 19980304 EP-966518 B1 20011024 DW2001-69 C11D-017/00 Ger FD: Based on WO9840463 AP: 1998EP-0912437 19980304; 1998WO-EP01203 19980304 DSR: AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE

DE59801863 G 20011129 DW2002-02 C11D-017/00 FD: Based on EP-966518; Based on WO9840463 AP: 1998DE-5001863 19980304; 1998EP-0912437 19980304; 1998WO-EP01203 19980304 ES2166155 T3 20020401 DW2002-33 C11D-017/00 FD: Based on EP-966518 AP: 1998EP-0912437 19980304

Priority n° : 1997DE-1010254 19970313; 1997DE-2023652 19970313; 1997DE-2023653 19970313; 1997DE-2023655 19970313; 1997DE-2023656 19970313

Covered countries : 26

Publications count : 15

• Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (HENK) HENKEL KGAA
Inventor(s) : BLASEY G; JUNG D; KRUSE H; SCHAMBIL F

• Accession codes :

Accession N° : 1998-496709 [43]
Sec. Acc. n° CPI : C1998-149703

• Derwent codes :

Manual code : CPI: D11-B D11-D02
Derwent Classes : D25

• Update codes :

Basic update code : 1998-43
Equiv. update code : 1998-43; 1999-01; 2000-05; 2000-35; 2000-36; 2001-03; 2001-

Others :
UE4

2001-10; 2001-11; 2002-01; 2002-05

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 10 254 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁶:
C 11 D 17/00
C 11 D 11/00
C 11 D 3/22
C 11 D 3/37

②1 Aktenzeichen: 197 10 254.9
②2 Anmeldetag: 13. 3. 97
④3 Offenlegungstag: 17. 9. 98

DE 197 10 254 A 1

⑦1 Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦2 Erfinder:
Kruse, Hans-Friedrich, 41352 Korschenbroich, DE;
Jung, Dieter, Dr., 40723 Hilden, DE; Schambil, Fred,
Dr., 40789 Monheim, DE; Blasey, Gerhard, Dr.,
40599 Düsseldorf, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤4 Wasch- oder reinigungsaktive Formkörper für den Gebrauch im Haushalt

⑤7 Wasch- oder reinigungsaktive Formkörper, insbesondere Tabletten wie Waschmitteltabletten, Geschirrspültabletten, Fleckensalzttabletten oder Wasserenthärtungstabletten, weisen eine für den Gebrauch in Haushaltsmaschinen erforderliche gute Zerfallsgeschwindigkeit auf, wenn sie herkömmliche Sprengmittel, welche aus der Pharmazie bekannt und in der Lage sind, die Porosität bzw. Kapillarität der Formkörper zu erhöhen und ein hohes Adsorptionsvermögen für Wasser besitzen, in einer speziellen Form enthalten.
Dabei liegt das Sprengmittel in granularer und gegebenenfalls cogramulierter Form in dem Formkörper vor, wobei das Sprengmittelgranulat das Sprengmittel zu mindestens 20 Gew.-% enthält und die Partikelgrößenverteilung (Siebanalyse) derart gestaltet ist, daß maximal 1 Gew.-% an Staubanteilen vorliegen und insgesamt weniger als 10 Gew.-% der Sprengmittelgranulate kleiner als 0,2 mm sind.

DE 197 10 254 A 1

Die Erfindung betrifft wasch- oder reinigungsaktive Formkörper, in erster Linie Tabletten wie Waschmitteltabletten, Geschirrspültischtabletten, Fleckensalztabletten, oder Wasserenthärtungstabletten für den Gebrauch im Haushalt, insbesondere für den maschinellen Gebrauch, sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser Formkörper und ihrer Verwendung.

Wasch- oder reinigungsaktive Formkörper, insbesondere Tabletten, besitzen gegenüber pulverförmigen Mitteln eine Reihe von Vorteilen, wie eine vorteilhafte Handhabung, eine einfache Dosierung sowie geringer Bedarf an Verpackungsvolumina. Probleme ergeben sich jedoch dadurch, daß zur Erreichung einer hinreichenden Form- und Bruchbeständigkeit beim Verpressen der pulverförmigen Bestandteile verhältnismäßig hohe Preßdrucke angewendet werden müssen. Aufgrund der starken Verdichtung weisen derartige Tabletten vielfach unzureichende Zerfalls- und Löseeigenschaften bei ihrer Anwendung auf, wodurch die Aktivsubstanzen im Wasch- bzw. Reinigungsgang zu langsam freigesetzt werden und die Gefahr der Rückstandsbildung insbesondere auf Textilien nach dem Waschgang entsteht.

Das Problem des langsamen Zerfalls von Tabletten ist seit langem, insbesondere aus der pharmazeutischen Industrie bekannt. Hier wurde das Problem durch die Zugabe bestimmter Zerfallhilfsmittel, sogenannter Tabletzensprengmittel, behoben oder doch zumindest vermindert. Unter Tabletzensprengmitteln werden gemäß Römpf (9. Auflage, Bd. 6, S. 444f) und Voigt "Lehrbuch der pharmazeutischen Technologie" (6. Auflage, 1987) Hilfsstoffe verstanden, die für den raschen Zerfall von Tabletten in Wasser oder Magensaft und für die Freisetzung der Pharmaka in resorbierbarer Form sorgen. Sie werden dabei je nach Wirkungsmechanismus in Substanzklassen eingeteilt, welche die Porosität bzw. Kapillarität ("Dochteffekt") der Komprimata erhöhen und ein großes Adsorptionsvermögen für Wasser besitzen, oder um Gas entwickelnde Substanzen für Brausetabletten oder um Hydrophilierungsmittel, die für die Benetzung der Komprimatpartikel in Wasser sorgen. Zur ersten Klasse gehören die als klassische Sprengmittel bekannten Substanzen wie Stärke, Cellulose und Cellulose-Derivate, Alginate, Dextrane, quervernetzte Polyvinylpyrrolidone und viele andere; zu der mittleren Klasse werden Systeme aus schwachen Säuren und carbonathaltigen Mitteln, insbesondere Citronensäure und Weinsäure in Kombination mit Hydrogencarbonat oder Carbonat, verstanden, während als Beispiele für die letztere Klasse Polyethylenglykolsorbitanfettsäureester genannt werden können.

So wird in der deutschen Patentanmeldung 938 566 vorgeschlagen, Acetylsalicylsäure vor dem Verpressen zunächst in Granulatform zu überführen, schonend, aber vollständig zu trocknen und anschließend mit hochdisperser Kieselsäure zu überziehen. Anschließend können die mit hochdisperser Kieselsäure abgepulverten Acetylsalicylsäuregranulate mit weiteren Tabletteninhaltsstoffen, welche in pulverförmiger oder granularer Form vorliegen können, vermischt und zu Tabletten verpreßt werden. Die Trennschicht von hochdisperser Kieselsäure wirkt nicht nur als Isolierschicht und Schutz vor ungewollten Reaktionen, sondern trägt auch zum schnellen Zerfall der Tabletten selbst nach längerer Lagerzeit bei.

Die deutsche Patentanmeldung 12 28 029 beschreibt die Herstellung von Tabletten, wobei Pulvergemische ohne vorherige Granulation zunächst mit Cellulosepulver und gegebenenfalls hochdisperser Kieselsäure vermischt, gemäß einer bevorzugten Ausführungsform vermahlen und anschließend verpreßt werden.

Aus der deutschen Patentanmeldung 41 21127 wiederum geht hervor, daß ein besonders guter Hilfsstoff bei der Herstellung von Arzneimitteltabletten Cellulosepartikel aufweist, auf deren Oberfläche ein Kaschierungsmittel fixiert ist. Der Hilfsstoff wird in möglichst feinteiliger Form eingesetzt wobei mittlere Partikelgrößen von unterhalb 200 µm als besonders vorteilhaft dargestellt werden. Die Herstellung dieser feinteiligen Hilfsstoffe, die in der Arzneimittelherstellung zu Tabletten mit sowohl höherer Bruchfestigkeit als auch mit einer höheren Zerfallsgeschwindigkeit führen, erfolgt insbesondere durch einen Mahlvorgang in der Kugelmühle.

Üblicherweise werden somit die klassischen Tabletzensprengmittel der ersten genannten Substanzklasse in sehr feinteiliger Form entweder vor dem Verpressen mit den sonstigen Tabletteninhaltsstoffen, die feinteilig oder granular vorliegen können, vermischt oder die sonstigen Tabletteninhaltsstoffe werden mit dem Tabletzensprengmittel überzogen bzw. abgepulvert.

Auf dem Gebiet der Wasch- oder Reinigungsmittel können gemäß der Lehre des europäischen Patents EP-B-0 523 099 auch die Sprengmittel eingesetzt werden, die von der Arzneimittelherstellung her bekannt sind. Als Sprengmittel genannt werden quellfähige Schichtsilikate wie Bentonite, Naturstoffe und Naturstoff-Derivate auf Stärke- und Cellulose-Basis, Alginate und dergleichen, Kanoffelstärke, Methylcellulose und/oder Hydroxypropyl-cellulose. Diese Sprengmittel können mit den zu verpressenden Granulaten vermischt, aber bereits auch in die zu verpressenden Granulate eingearbeitet werden.

Die internationale Patentanmeldung WO-A-96/06156 gibt ebenfalls an, daß der Einbau von Sprengmitteln in Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten von Vorteil sein kann. Wiederum werden hier als typische Sprengmittel mikrokristalline Cellulose, Zucker wie Sorbit, aber auch Schichtsilikate, insbesondere feinteilige und quellfähige Schichtsilikate von der Art der Bentonite und Smektit genannt. Auch zur Gasbildung beitragende Substanzen wie Citronensäure, Bisulfat, Bicarbonat, Carbonat und Percarbonat werden als mögliche Zerfallhilfsmittel aufgeführt.

In den beiden letztgenannten Dokumenten des Standes der Technik werden zwar keine expliziten Angaben darüber gemacht, welche genaue Teilchengrößenverteilung die einsetzbaren Sprengmittel aufweisen sollen; Angaben bezüglich der Mikrokristallinität der Cellulose und der Feinteiligkeit der Schichtsilikate weisen den Fachmann aber vor allem im Zusammenhang mit der aus der Herstellung von Arzneimitteltabletten bekannten Literatur darauf hin, daß herkömmliche Sprengmittel in feinteiliger Form eingesetzt werden sollen. Dies stimmt damit überein, daß bis heute keine größeren, beispielsweise durch Granulation feinteiliger Pulver gewonnenen Produkte, die ausdrücklich als Sprengmittel für Tabletten angeboten werden, im Handel erhältlich sind.

In den europäischen Patentanmeldungen EP-A-0 466 485, EP-A-0 522 766, EP-A-0 711 827, EP-A-0 711 828 und EP-A-0 716 144 wird die Herstellung von reinigungsaktiven Tabletten beschrieben, wobei kompaktiertes, partikuläres Material mit einer Partikelgröße zwischen 180 und 2000 µm eingesetzt wird. Die resultierenden Tabletten können sowohl eine homogene wie auch eine heterogene Struktur aufweisen. Gemäß EP-A-0 522 766 werden zumindest die Teilchen, welche Tenside und Builder enthalten, mit einer Lösung oder Dispersion eines Binders/Zerfallhilfsmittels, insbesondere Polyethylenglykol, umhüllt. Andere Binder/Zerfallhilfsmittel sind wiederum die bereits mehrfach beschriebenen und bekannten Sprengmittel, beispielsweise Stärken und Stärkederivate, im Handel erhältliche Cellulose-Derivate.

Gegenstand der Erfindung ist daher in einer ersten Ausführungsform ein wasch- oder reinigungsaktiver Formkörper, enthaltend mindestens ein Sprengmittel, das in der Lage ist, die Porosität bzw. Kapillarität von Formkörpern, insbesondere von Tabletten zu erhöhen und ein hohes Adsorpti-

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden homogene oder heterogene Formkörper, insbesondere Tabletten bereitgestellt, wobei diese Tabletten vorzugsweise einen Durchmesser von 20 bis 60 mm, insbesondere von 40 +/- 10 mm aufweisen. Die Höhe dieser Tabletten beträgt vorzugsweise 10 bis 30 mm und insbesondere 15 bis 25 mm. Das Gewicht der einzelnen Formkörper, insbeson-

dere der Tabletten, liegt dabei vorzugsweise bei 15 bis 60 g und insbesondere bei 25 bis 40 g pro Formkörper bzw. Tablette; die Stiefdicke der Formkörper bzw. Tabletten weist hingegen üblicherweise Werte oberhalb von 1 kg/dm³, vorzugsweise von 1,1 bis 1,4 kg/dm³ auf, je nach Art der Anwendung, des Wasserhärtebereichs oder der Verschmutzung können 1 oder mehrere, beispielsweise 2 bis 4 Formkörper, insbesondere Tabletten, eingesetzt werden. Weitere erfindungsgemäße Formkörper können auch kleinere Durchmesser bzw. Abmessungen, beispielsweise um 10 mm, aufweisen.

Unter einem homogenen Formkörper werden derartige verstanden, in denen die Inhaltsstoffe des Formkörpers homogen verteilt sind. Unter heterogenen Formkörpern werden dementsprechend solche verstanden, die keine homogene Verteilung ihrer Inhaltsstoffe aufzuweisen haben. Heterogene Formkörper können beispielsweise dadurch hergestellt werden, daß die verschiedenen Inhaltsstoffe nicht zu einem einheitlichen Formkörper, sondern zu einem Formkörper verpreßt wird, der mehrere Schichten, also mindestens zwei Schichten aufweist. Dabei ist es auch möglich, daß diese verschiedenen Schichten unterschiedliche Zerfalls- und Lösegeschwindigkeiten aufweisen. Hieraus können vorteilhafte anwendungstechnische Eigenschaften der Formkörper resultieren. Falls beispielsweise Inhaltsstoffe in den Formkörpern enthalten sind, die sich wechselseitig negativ beeinflussen, so ist es möglich, die eine Komponente in der schneller zerfallenden und schneller löslichen Schicht zu integrieren und die andere Komponente in eine langsamere zerfallende Schicht einzuarbeiten, so daß die erste Komponente mit Vorlaufzeit wirken kann oder bereits abgereagert hat, wenn die zweite in Lösung geht. Der Schichtaufbau der Formkörper kann dabei sowohl stapelartig erfolgen, wobei ein Lösungsvorgang der inneren Schicht(en) an den Kanten des Formkörpers bereits dann erfolgt, wenn die äußeren Schichten noch nicht vollständig gelöst oder zerfallen sind; es kann aber auch eine vollständige Umhüllung der inneren Schicht(en) durch die jeweils weiter außen liegenden Schichten erreicht werden, was zu einer Verhinderung der frühzeitigen Lösung von Bestandteilen der inneren Schicht(en) führt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht eine Tablette aus mindestens drei Schichten, also zwei äußeren und mindestens einer inneren Schicht, wobei mindestens in einer der inneren Schichten ein Peroxy-Bleichmittel enthalten ist, während bei der stapelförmigen Tablette die beiden Deckschichten und bei der hülfen-förmigen Tablette die äußersten Schichten jedoch frei von Peroxy-Bleichmittel sind. Ebenso ist es möglich, Peroxy-Bleichmittel und gegebenenfalls vorhandene Bleichaktivatoren oder Bleichkatalysatoren und/oder Enzyme räumlich in einer Tablette 1 einem Formkörper voneinander zu trennen. Derartige Ausgestaltungen weisen den Vorteil auf, daß selbst in Fällen, bei denen der Waschmittel- oder Bleichmittel-Formkörper 1 die Waschmittel- oder Bleichmittel-Tablette im direkten Kontakt zu den Textilien in die Waschmaschine oder ins Handwaschbecken gegeben wird, keine Verfleckungen ("spotting") durch Bleichmittel und dergleichen auf den Textilien zu befürchten wären.

Weitere Beispiele für heterogene Formkörper können beispielsweise den europäischen Patentanmeldungen EP-A-0 711 827, EP-A-0 711 828 und EP-A-0 716 144 entnommen werden.

Gemäß der obengenannten Definition können eine Reihe von Sprengmitteln einzeln oder in Kombination, in einem Sprengmittelgranulat oder in verschiedenen Sprengmittelgranulaten vorliegend, eingesetzt werden. Falls verschiedene Sprengmittelgranulate eingesetzt werden sollten, so ist

es bevorzugt, daß mehr als 40 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 50 Gew.-% und insbesondere mindestens 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Sprengmittelgranulate, eine Zusammensetzung und Partikelgrößenverteilung der oben angegebenen Art aufweisen. Da aber gerade die grober als herkömmlich eingesetzte Art der Sprengmittel die Beschleunigung des Zerfalls des wasch- oder reinigungsaktiven Formkörpers bewirkt, ist es besonders vorteilhaft und in hohem Maße wünschenswert, daß auch die Gesamtmenge der verschiedenen Sprengmittelgranulate die obengenannten Merkmale aufweisen.

Zu den bevorzugten Sprengmitteln, welche in granulare bzw. in coganulierte Form zu überführen sind, zählen Stärke und Stärke-Derivate, Cellulose und Cellulosederivate, beispielsweise mikrokristalline Cellulose, CMC, MC, Alginsäure und deren Salze, Carboxymethylamylopectin, Polyacrylsäure, Polyvinylpyrrolidon und Polyvinylpolypyrrolidon. Die Sprengmittelgranulate können auf herkömmliche Art und Weise, beispielsweise durch Sprühtrocknung oder Heißdampftrocknung wäßriger Zubereitungsformen oder durch Granulierung, Pelletierung, Extrusion oder Walzenkompaktierung hergestellt werden. Dabei kann es von Vorteil sein, den Sprengmitteln Zuschlagsstoffe, Granulierungsmittel, Träger oder Kaschiermittel der bekannten Art zuzusetzen (coganulierte Form). Zuschlagsstoffe sind in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung nicht-tensidische Wirksubstanzen von Wasch- oder Reinigungsmitteln, insbesondere Bleichaktivatoren und/oder Bleichkatalysatoren. Besonders bevorzugt ist dabei ein Sprengmittelgranulat, welches als Zuschlagsstoff Tetraäthylethylendiamin (TAED) und/oder andere Bleichaktivatoren der gängigen Art enthält. Derartige Sprengmittelgranulate können vorteilhafterweise durch Coganulation des Sprengmittels mit dem Zuschlagsstoff hergestellt werden. Durch eine derartige Coganulation kann die Verteilung des Sprengmittels in dem Formkörper, insbesondere in der Tablette, vergrößert werden, was in bestimmten Fällen ebenfalls zu einer Verbesserung der Zerfallsgeschwindigkeit des Formkörpers führen kann.

In einer Ausführungsform der Erfindung beträgt der Gehalt der Sprengmittelgranulate an den eigentlichen Sprengmitteln vorzugsweise 50 bis 100 Gew.-%, insbesondere mindestens 70 Gew.-%, wobei Ausgestaltungen mit mindestens 80 oder sogar 90 Gew.-% und darüber besonders vorteilhaft sein können. Auch Sprengmittelgranulate, welche nahezu vollständig aus den handelsüblichen Sprengmitteln hergestellt werden und welche die handelsüblichen Sprengmittel zwischen 97 und 100 Gew.-% enthalten, sind möglich.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung, in der das Sprengmittel in coganulierter Form, insbesondere in Kombination mit TAED, in den Sprengmittelgranulaten eingesetzt wird, beträgt der Gehalt an Sprengmittel in dem Granulat mehr als 20 Gew.-% und weniger als 70 Gew.-%, wobei die Restbestandteile vorteilhafterweise zu mindestens 70 Gew.-%, insbesondere zu 80 bis 100 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Restbestandteile in dem Sprengmittelgranulat, aus den Wirksubstanzen wie Bleichaktivator, insbesondere TAED, und/oder Bleichkatalysator bestehen.

Falls bei der Herstellung der Sprengmittelgranulate Feinanteile unterhalb 0,2 mm anfallen sollten, so ist es nicht nur bevorzugt, diese soweit abzutrennen, daß die Sprengmittelgranulate weitgehend frei von Staubanteilen sind, worunter im Rahmen dieser Erfindung Partikel mit Partikelgrößen von kleiner als 0,1 mm angesehen werden (siehe oben), sondern auch daß der Gehalt an Partikeln unter 0,2 mm insgesamt auf 0 bis 5 Gew.-% minimiert wird. In einer weiteren

bevorzugten Ausführungsform weisen mindestens 90 Gew.-% der Sprengmittelgranulate eine Partikelgröße von mindestens 0,3 mm und maximal 3 mm, insbesondere bis maximal 2 mm auf.

In einer bevorzugten Ausführungsform beinhalten die erfindungsgemäßen Formkörper Sprengmittelgranulate in Mengen von 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 15 Gew.-%, wobei Mengen bis 10 Gew.-% besonders bevorzugt sind.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sieht die Erfindung vor, daß nicht nur die Sprengmittelgranulate, sondern auch die restlichen Bestandteile des Formkörpers überwiegend in einer partikulären Form der bereits angegebenen Art vorliegen. So ist es bevorzugt, daß mindestens 50 Gew.-% der restlichen Bestandteile und vorzugsweise mindestens 70 Gew.-% eine Partikelgrößenverteilung zwischen 0,2 und 3 mm aufweisen. Auch hier gilt insbesondere, daß die restlichen Bestandteile Partikel einer Größe von kleiner als 0,2 mm lediglich zu 0 bis 5 Gew.-% enthalten sollen, wobei es besonders vorteilhaft ist, wenn mindestens 90 Gew.-% der sonstigen Bestandteile Partikelgrößen zwischen 0,2 und 3,0 mm aufweisen. Staubanteile sollen soweit wie möglich auch bei den restlichen Bestandteilen vermieden werden. Dies wird beispielsweise dadurch verwirklicht, daß die restlichen Bestandteile in granularer Form vorliegen und/oder in einem oder mehreren Compounds zusammengefaßt sind, welche auf herkömmliche Weise, beispielsweise durch Sprühtrocknung, Heißdampftrocknung, Granulierung/Agglomeration, Wirbelschichtgranulierung, Walzenkompaktierung, Pelletierung oder Extrusion, hergestellt werden können. Gegebenenfalls bei der Herstellung dieser Compounds anfallende Feinanteile von Partikelgrößen kleiner 0,2 mm werden dabei vorzugsweise vor dem Vermischen mit den Sprengmittelgranulaten entfernt. Ausdrücklich nicht in die Bilanz der Partikelgrößenverteilung der restlichen Bestandteile gehen Oberflächenbehandlungsmittel wie Puderungsmittel ein, die bekannterweise sehr feinteilig sind und gerade nicht in grobkörniger Form eingesetzt werden. Sowohl Sprengmittelgranulate als auch restliche Bestandteile können mit diesen festen, feinteiligen Oberflächenbehandlungsmitteln nachbehandelt sein.

Als restliche Bestandteile kommen alle üblichen Inhaltsstoffe von Wasch- oder Reinigungsmitteln, Vorbehandlungsmitteln, Bleichmitteln und Wasserenthärtern in Betracht. In erster Linie zählen hierzu an ionische, nichtionische, kationische, amphotere und zwitterionische Tenside, anorganische und organische, wasserlösliche oder wasserunlösliche Buildersubstanzen und Cobuilder, Bleichmittel, insbesondere Peroxybleichmittel, aber auch Aktivchlorverbindungen, welche vorteilhafterweise umhüllt sind, Bleichaktivatoren und Bleichkatalysatoren, Enzyme und Enzymstabilisatoren, Schauminhibitoren, Vergrauungsinhibitoren. Substanzen, welche das Wiederanschmutzen von Textilien verhindern, sogenannte soil repellents, sowie übliche anorganische Salze wie Sulfate und organische Salze wie Phosphonate, optische Aufheller und Farb- und Duftstoffe. In maschinellen Geschirrspülmitteln ist zusätzlich der Einsatz von herkömmlichen Silberschutzmitteln empfehlenswert.

Zu den bevorzugten anionischen Tensiden zählen sowohl solche auf petrochemischer Basis wie Alkylbenzolsulfonate und Alkansulfonate und Alkyl(ether)sulfate mit ungeraden Kettenlängen als auch solche auf nativer Basis, beispielsweise Fettalkylsulfate, oder Fettalkyl(ether)sulfate, Seifen, Sulfosuccinate etc. Besonders bevorzugt sind – gegebenenfalls in Kombination mit geringen Mengen an Seife – Alkylbenzolsulfonate und/oder verschiedene Kettenschnitte von Alkylsulfaten bzw. Alkylethersulfaten. Während bei Alkylbenzolsulfonaten C11-C13-Alkylbenzolsulfonat und C12-

Alkylbenzolsulfonat bevorzugt sind, umfassen bei den Alkyl(ether)sulfaten bevorzugte Kettenschnitte C12 bis C16, C12 bis C14, C14 bis C16, C16 bis C18 oder C11 bis C15 bzw. C13 bis C15.

Zu den bevorzugten nichtionischen Tensiden zählen insbesondere die mit durchschnittlich 1 bis 7 Mol EO pro Mol Alkohol ethoxylierten C12-C18-Fettalkohole und die entsprechenden C11-C17-Alkohole, insbesondere C13-C15-Alkohole, aber auch die aus dem Wasch- oder Reinigungsmittelbereich bekannten höher ethoxylierten Alkohole der angegebenen Kettenlänge, Aminoxide, Alkylpolyglykoside, Polyhydroxyfettsäureamide, Fettsäuremethylesterethoxylate und Gemini-Tenside.

Als bevorzugt eingesetzte anorganische Builder kommen insbesondere herkömmliche Phosphate, mit Bevorzugung des Tripolyphosphats, Zeolithe, wobei besonders Zeolith A, Zeolith P, Zeolith X und beliebige Mischungen aus diesen eine Rolle spielen, aber auch Carbonate, Hydrogencarbonate sowie kristalline und amorphe Silikate mit Sekundärwaschvermögen in Betracht. Zu den üblichen Cobuildern zählen vor allem (co-)polymere Salze von (Poly-)Carbonsäuren, beispielsweise Copolymere der Acrylsäure und der Maleinsäure, aber auch Polycarbonsäuren und deren Salze wie Citronensäure, Weinsäure, Glutarsäure, Bernsteinsäure, Polyasparaginsäure etc. Der Fachmann kennt die einsetzbaren organischen Cobuilder aus unzähligen Veröffentlichungen auf dem Wasch- und Reinigungsmittelgebiet.

Als Bleichmittel werden vor allem die zur Zeit gängigen Peroxybleichmittel wie Perborat und Percarbonat, vor allem auch in Kombination mit den gängigen Bleichaktivatoren und Bleichkatalysatoren, insbesondere auf dem Gebiet der Geschirrspülmittel aber auch die bereits weiter oben genannten Aktivchlorverbindungen eingesetzt.

Bei den Enzymen sind nicht nur Proteasen sondern auch Lipasen, Amylasen, Cellulasen und Peroxidasen sowie beliebige Kombinationen dieser Enzyme von besonderem Interesse.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden Anionensid-haltige Compounds eingesetzt, welche verschiedene Anionenside – beispielsweise Alkylsulfate und Alkylbenzolsulfonate und/oder Seife oder aber Alkylsulfate und sulfurierte Fettsäureglycerinester – und/oder Anionenside in Kombination mit Niotensiden, beispielsweise Alkylsulfate verschiedener Kettenlänge, gegebenenfalls auch mehrere Typen von Alkylsulfaten mit verschiedenen Kettenschnitten in Kombination mit ethoxylierten Alkoholen und/oder anderen obengenannten nichtionischen Tensiden enthalten. Beispielsweise können auch anionische und nichtionische Tenside überwiegend in zwei verschiedenen Compounds untergebracht sein.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 100 Gew.-% der restlichen Bestandteile vor dem Vermischen mit den Sprengmittelgranulaten nachbehandelt, d. h. unter granulierenden Bedingungen besprüht oder abgepulvert, wobei die wasserfreie Nachbehandlung besonders bevorzugt ist. Als bevorzugte flüssige Bestandteile können nichtionische Tenside und/oder Polyethylenglykole genannt werden. Besonders bevorzugt ist aber auch die Nachbehandlung der restlichen Bestandteile mit einer wasserfreien Schmelze von bei Raumtemperatur festen nichtionischen Verbindungen, insbesondere mit Polyethylenglykolen mit relativen Molekülmassen oberhalb von 2000, vor allem zwischen 4000 und 12000. Als Puderungsmittel kommen wie auch bei den Sprengmittelgranulaten vor allem feinteilige Zeolithe, Kieselsäuren, Sulfate, Calciumstearate, Phosphate und/oder Acetate in Betracht. Hierbei ist in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung darauf zu achten, daß

Staubanteile und Partikel kleiner 0,2 mm vor dem Vermischen mit den Sprengmittelgranulaten möglichst vollständig abgetrennt werden. Die Anmelderin geht davon aus, daß diese an sich bekannte Maßnahme der Oberflächenbehandlung an Anlösen der Partikel in dem Formkörper vor dessen

eigentlichen Zerfall verzögert und aus diesem Grund bei der Herstellung von Formkörpern in Kombination mit den Sprengmittelgranulaten einer ganz bestimmten Partikelgrößenverteilung zu den besonders hervorragenden Zerfalleigenschaften der Formkörper in der wäßrigen Flotte beiträgt. Ebenso kann sich die Erfindung zunutze machen, daß auch Acidifizierungsmittel wie Citronensäure, Weinsäure oder Bernsteinsäure, aber auch saure Salze anorganischer Säuren ("Hydrogensalze"), beispielsweise Bisulfate, vor allem in Kombination mit carbonathaltigen Systemen zu der Verbesserung der Zerfalleigenschaften der Formkörper beitragen kann. Im Rahmen dieser Erfindung ist dann aber vorgesehen, daß auch diese Acidifizierungsmittel in grobkörniger, insbesondere granularer Form, welche möglichst keine Staubanteile aufweisen und in der Partikelgrößenverteilung derjenigen der Sprengmittelgranulate angepaßt sind, vorliegen. Die granularen Acidifizierungsmittel können beispielsweise in Mengen von 1 bis 10 Gew.-% in den Formkörpern enthalten sein.

Wie bereits mehrfach oben erwähnt, weisen die erfindungsgemäßen Formkörper, insbesondere die bisher schlecht zerfallenden und schlecht löslichen Waschmittelformkörper und Bleichmittelformkörper hervorragende Zerfalleigenschaften auf. Dies kann beispielsweise unter kritischen Bedingungen in einer üblichen Haushaltswaschmaschine (Einsatz direkt in der Waschflotte mittels herkömmlicher Dosiervorrichtung, Feinwaschprogramm oder Buntwäsche, Waschtemperatur maximal 40°C) oder in einem Becherglas bei einer Wassertemperatur von 25°C getestet werden. Die Durchführung der entsprechenden Tests wird im Beispielteil beschrieben. Unter diesen Bedingungen zerfallen die erfindungsgemäßen Formkörper nicht nur innerhalb von 10 Minuten vollständig; die bevorzugten Ausführungsformen weisen Zerfallzeiten im Becherglastest von weniger als 3 Minuten, insbesondere von weniger als 2 Minuten auf. Besonders vorteilhafte Ausführungsformen weisen sogar Zerfallzeiten von weniger als 1 Minute auf. Zerfallzeiten von weniger als 3 Minuten im Becherglastest reichen aus, um die Waschmittelformkörper oder die Waschadditivformkörper über die Einspülkammer herkömmlicher Haushaltswaschmaschinen in die Waschflotte einspülen zu lassen. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird deshalb ein Waschverfahren beansprucht, wobei der Formkörper über die Einspülvorrichtung der Haushaltswaschmaschine in die Waschflotte eingebracht wird. Die Lösezeiten der Formkörper in der Waschmaschine betragen vorzugsweise weniger als 8 Minuten und insbesondere weniger als 5 Minuten.

Die eigentliche Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper erfolgt zunächst durch das trockene Vermischen der Sprengmittelgranulate mit den restlichen Bestandteilen und anschließendes Informbringen, insbesondere Verpressen zu Tabletten, wobei auf herkömmliche Verfahren (beispielsweise wie in der herkömmlichen Patentliteratur zu Tabletten, vor allem auf dem Wasch- oder Reinigungsmittelgebiet, insbesondere wie in den obengenannten Patentanmeldungen und dem Artikel "Tablettierung: Stand der Technik", SÖFW-Journal, 122. Jahrgang, S. 1016-1021 (1996) beschrieben) zurückgegriffen werden kann.

Patentansprüche

1. Wasch- oder reinigungsaktiver Formkörper, enthal-

tend mindestens ein Sprengmittel, das in der Lage ist, die Porosität bzw. Kapillarität von Formkörpern, insbesondere von Tabletten, zu erhöhen und ein hohes Adsorptionsvermögen für Wasser besitzt, dadurch gekennzeichnet, daß dieses Sprengmittel in granularer und gegebenenfalls in cogenulierter Form in dem Formkörper vorliegt, das Sprengmittelgranulat das Sprengmittel oder die Sprengmittel zu mindestens 20 Gew.-% enthält und die Partikelgrößenverteilung (Siebanalyse) derart gestaltet ist, daß maximal 1 Gew.-% an Staubanteilen vorliegen und insgesamt weniger als 10 Gew.-% der Sprengmittelgranulate kleiner als 0,2 mm sind.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Sprengmittelgranulat das oder die Sprengmittel in Mengen von 25 bis 100 Gew.-% enthält.

3. Mittel, insbesondere Tablette nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 90 Gew.-% der Sprengmittelgranulate eine Partikelgröße von mindestens 0,2 mm und maximal 3 mm aufweisen.

4. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Sprengmittelgranulate mit einer Partikelgröße kleiner 0,2 mm auf 0 bis 5 Gew.-% minimiert ist, wobei es bevorzugt ist, daß mindestens 90 Gew.-% der Sprengmittelgranulate eine Partikelgröße von mindestens 0,3 mm und maximal 1,6 mm aufweisen.

5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Sprengmittelgranulat das oder die Sprengmittel in Mengen von 50 bis 100 Gew.-%, insbesondere von mindestens 70 Gew.-% enthält.

6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Sprengmittelgranulat in cogenulierter Form vorliegt und der Gehalt des oder der Sprengmittel in dem Sprengmittelgranulat mehr als 20 Gew.-% und weniger als 70 Gew.-% beträgt.

7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es Sprengmittelgranulate in Mengen von 1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 15 Gew.-% enthält, wobei Mengen bis 10 Gew.-% besonders bevorzugt sind.

8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es Zerfallszeiten im Becherglastest (Wassertemperatur 25°C) von weniger als 3 Minuten, insbesondere von weniger als 2 Minuten aufweist und Lösezeiten in der Waschmaschine von weniger als 8 Minuten, insbesondere von weniger als 5 Minuten aufweist.

9. Verfahren zur Herstellung eines wasch- oder reinigungsaktiven Formkörpers, enthaltend mindestens ein Sprengmittel, das in der Lage ist, die Porosität bzw. die Kapillarität von Formkörpern, insbesondere von Tabletten, zu erhöhen und ein hohes Adsorptionsvermögen für Wasser besitzt, wobei dieses Sprengmittel in granularer oder in cogenulierter Form in dem Formkörper vorliegt, das Sprengmittelgranulat das Sprengmittel oder die Sprengmittel zu mindestens 20 Gew.-% enthält und die Partikelgrößenverteilung (Siebanalyse) derart gestaltet ist, daß maximal 1 Gew.-% an Staubanteilen vorliegen und weniger als 10 Gew.-% der Sprengmittelgranulate kleiner als 0,2 mm sind, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst das trockene Vermischen der Sprengmittelgranulate mit den restlichen Bestandteilen und anschließend das Informbringen, insbesondere Verpressen zu Tabletten, erfolgt.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 50 Gew.-% und vorzugsweise mindestens 70 Gew.-% der restlichen Bestandteile der

Formkörper (unter Ausschluß etwaiger Puderungsmittel) eine Partikelgröße zwischen 0,2 und 3 mm aufweisen.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die restlichen Bestandteile in granularer Form vorliegen und/oder in einem Compound oder mehreren Compounds zusammengefaßt werden.

12. Verwendung eines Sprengmittels, das in der Lage ist, die Porosität bzw. die Kapillarität von Formkörpern, insbesondere von Tabletten, zu erhöhen und ein hohes Adsorptionsvermögen für Wasser besitzt, in granularer oder in cogramulierter Form in wasch- oder reinigungsaktiven Formkörpern, wobei das Sprengmittelgranulat das Sprengmittel oder die Sprengmittel zu mindestens 20 Gew.-% enthält und die Partikelgrößenverteilung (Siebanalyse) derart gestaltet ist, daß maximal 1 Gew.-% an Staubanteilen vorliegen und weniger als 10 Gew.-% der Sprengmittelgranulate kleiner als 0,2 mm sind.

13. Verwendung eines Waschmittelformkörpers nach einem der Ansprüche 1 bis 8 in Haushaltswaschmaschinen.

14. Waschverfahren unter Verwendung eines Formkörpers nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper über die Einspülvorrichtung der Haushaltswaschmaschine in die Waschflotte eingebracht wird.

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -